® BUNDESREPUBLIK @ Offenlegungsschrift **DEUTSCHLAND**

₀₎ DE 3631123 A1



DEUTSCHES PATENTAMT (21) Aktenzeichen:

P 36 31 123.5

(2) Anmeldetag:

12. 9.86

43 Offenlegungstag:

24. 3.88

(51) Int. Cl. 4:

(7) Anmelder:

Fast, geb. Falier, Maria, 8031 Eichenau, DE

(74) Vertreter:

Geyer, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Hagemann, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kehl, G., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 8000 München

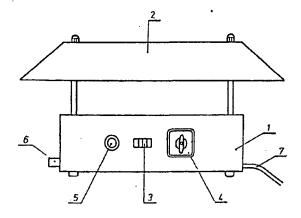
(72) Erfinder:

gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zum Verkleben von Sohle und Schaft von Schuhen

Beschrieben wird ein Verfahren zum Verkleben der Oberfläche von Sohle und Schaft von Schuhen mit Polyurethan-Klebstoffen, wobei die Sohlenoberfläche zur Verbesserung der Klebverbindung zwischen Schaft und Sohle vorbehandelt wird und die behandelte Oberfläche der Sohle aus vulkanisierten Gummimaterialien oder aus thermoplastischen Kautschukmaterialien besteht, die Oberfläche der Sohle mit einem niedrig-siedenden Lösungsmittel gereinigt und darauf einer kurzzeitigen Behandlung mit UV-Strahlen einer Wellenlänge von etwa 200 bis 400 nm unterzogen wird. Dieses Verfahren ist aufgrund des geringen Energie-, Zeit- und Arbeitsaufwandes sehr wirtschaftlich und darüber hinaus umweltfreundlich, weil es die Verwendung toxischer Oberflächenbehandlungsmittel ausschließt.



ΓIG. 1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verkleben der Oberfläche von Sohle und Schaft von Schuhen mit Polyurethan-Klebstoffen, wobei die Sohlenoberfläche zur Verbesserung der Klebverbindung zwischen Schaft und Sohle vorbehandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die behandelte Oberfläche der Sohle aus vulkanisierten Gummimaterialien oder aus thermoplastischen Kautschukmaterialien besteht, die Oberfläche der Sohle mit einem niedrig-siedenden Lösungsmittel gereinigt und darauf einer kurzzeitigen Behandlung mit UV-Strahlen einer Wellenlänge von etwa 200 bis 400 nm unterzogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Sohle mit einem Lösungs-

mittel eines Siedebereiches von 60 bis 80°C gereinigt wird.

Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Benzin verwendet wird.

- 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2. dadurch gekennzeichnet, daß mit UV-Strahlen eines Spektralbereichs von etwa 230 bis 280 nm behandelt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mit UV-Strahlen eines Spektralbereiches mit einem Maximum von etwa 254 nm behandelt wird.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 5 Minuten mit UV-Strahlen behandelt wird.
- Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 15 bis 30 Minuten lang mit UV-Strahlen behandelt wird.

20

15

10

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verkleben der Oberfläche von Sohle und Schaft von Schuhen mit Polyurethan-Klebstoffen, wobei die Sohlenoberfläche zur Verbesserung der Klebverbindung zwischen Schaft und Sohle vorbehandelt wird.

In der Schuhindustrie ist es derzeit bei der Verklebung von Sohle und Schaft mittels Polyurethan-Klebstoffen erforderlich, die Sohlenoberfläche zu aktivieren, um danach den Polyurethan-Klebstoff aufzutragen und die wünschenswerte feste Verbindung zwischen Sohle und Schaft zu erreichen. In dem Falle, daß die Sohle aus vulkanisiertem Gummi (vulkanisierter, natürlicher oder synthetischer Kautschuk/vgl. hierzu Römpps Chemie-Lexikon, 8. Aufl., Bd. 2, 1981, S. 1558/1559) oder TR-Blockcopolymerisaten (vgl. Römpps Chemie-Lexikon, 7. Aufl., Bd. 6, 1977, S. 3564) besteht, erfolgt die Oberflächenaktivierung nach bekannten Verfahren mechanisch und/oder chemisch. Bei dem mechanischen Verfahren wird die Oberfläche der Sohle aufwendig aufgeraut bzw. geschliffen. Die chemische Behandlung erfolgt mit chlorhaltigen Oxidationsmitteln, so mit den unter den Handelsbezeichnungen ICORTIN C 27, HALOSOL-3FL vertriebenen Mitteln. Die mechanische und chemische Oberflächenbehandlung kann auch in Kombination miteinander erfolgen. Nach dieser Behandlung wird die Sohle für mindestens 30 Minuten beiseite gelegt und dann erst mit dem Polyurethan-Klebstoff bestrichen, um mit dem Schaft verklebt zu werden. Die oben beschriebenen bekannten Verfahren zur Vorbehandlung der mit dem Schaft zu verklebenden Sohle zeigen verschiedene Nachteile. Das Aufrauhen führt zu einer Klebeverbindung, die nicht zufriedenstellt, bzw. unzuverlässig ist. Die Behandlung der Sohlenoberfläche mit chlorhaltigen Oxidationsmitteln ist teuer. Darüber hinaus sind diese Mittel aufgrund ihrer Toxizität gefährlich. Trotz dieser seit langem erkannten Nachteile und des seit langem bestehenden Bedürfnisses, hier nützliche Abhilfe zu schaffen, sind bis heute noch keine praktikablen Verbesserungen vorgeschlagen worden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs beschriebene Verfahren so weiterzubilden, daß zwischen Sohle und Schaft eine bessere Verklebung erzielt wird und darüber hinaus auf toxische Oberflächenbehandlungsmittel verzichtet werden kann.

Die Erfindung löst diese Aufgabe dadurch, daß die behandelte Oberfläche der Sohle aus vulkanisierten Gummimaterialien oder aus thermoplastischen Kautschukmaterialien besteht, die Oberfläche der Sohle mit einem niedrig-siedenden Lösungsmittel gereinigt und darauf einer kurzzeitigen Behandlung mit UV-Strahlen einer Wellenlänge von etwa 200 bis 400 nm unterzogen wird.

Wenn im Rahmen der Erfindung von einem "niedrig-siedenden Lösungsmittel" gesprochen wird, so ist dieser Begriff weitestgehend zu verstehen. Hierbei ist insbesondere die Funktion des Lösungsmittels zu bedenken. Es dient dazu, die Oberfläche in geeigneter Weise zu reinigen und damit für den Auftrag des Polyurethan-Klebstoffs vorzubereiten. Um eine möglichst zügige Verfahrensführung zu gewährleisten, wird ein Lösungsmittel niedrigen Siedepunktes verwendet. Ein Lösungsmittel eines Siedebereiches von 60 bis 80°C gilt als bevorzugt. Zu den besonders geeigneten Lösungsmitteln zählen Benzine, Aceton, Ketone, wie Methylethylketon, und Ester, wie Ethylacetat. Hierunter werden die Benzine bevorzugt.

Grundsätzlich können folgende im Sinne der Erfindung unter den Begriff "niedrig-siedendes Benzin" fallenden Flüssigkeiten mit besonderem Vorteil zur Reinigung der Sohlenoberfläche herangezogen werden: Petrolether, Siedegrenzenbenzine I, II und III. FAM-Normalbenzin, Lackbenzin, Waschbenzin, und Aliphatin (vgl. Römpps Chemie-Lexikon, Bd. 1, 8. Aufl., 1979, S. 396).

Dem Fachmann ist es ohne weiteres ersichtlich, daß die vorstehende Auflistung von Lösungsmitteln nicht vollständig ist. Vielmehr fallen hierunter verschiedene weitere Lösungsmittel, insbesondere "Benzin-Sorten", die in ihrer Zusammensetzung den obengenannten Flüssigkeiten mehr oder weniger weit entsprechen und auch einen Siedepunkt aufweisen, der dazu führt, daß nach dem Reinigen noch anhaftendes Lösungsmittel möglichst schnell verdunstet.

Der Auftrag des Lösungsmittels erfolgt mit den üblichen Auftrags- bzw. Reinigungssystemen, die dem Fachmann geläufig sind. Hierin ist auch kein wesentliches Merkmal der Erfindung zu sehen. Als vorteilhaft erweist sich der Auftrag des Lösungsmittels mit einem Pinsel, wobei eventuell vorhandene Staub- und Fettbelege entfernt werden.

Nachdem die Reinigung mit dem niedrig-siedenden Lösungsmittel abgeschlossen ist, wird die Sohlenoberfläche einer Behandlung mit UV-Strahlen eines Spektralbereiches von etwa 200 bis 400 nm ausgesetzt. Dabei wird der Bereich von etwa 230 bis 270 nm bevorzugt, wobei das Maximum vorzugsweise stets etwa 254 nm beträgt. Diese Behandlung mit UV-Strahlen kann kurzzeitig erfolgen. So kann eine Einwirkung der UV-Strahlen während etwa 5 Minuten bereits ausreichen. Bevorzugt wird allerdings eine Behandlungszeit von etwa 15 bis 30 Minuten. Für die Behandlung mit UV-Strahlen hat sich eine Quecksilberhochdrucklampe (Philips, HPI-T) einer Leistung von 400 Watt als besonders vorteilhaft erwiesen.

Während der Einwirkung der UV-Strahlen wird Ozon erzeugt, das auf die Sohlenoberfläche aus vulkanisiertem Gummi oder aus den thermoplastischen Kautschukmaterialien (TR-Blockmischcopolymermaterialien) chemisch einwirkt. Durch diese photochemische Einwirkung wird die Oberfläche der Sohle in einem solchen Maße aktiviert, daß die Verklebung mittels Polyurethan-Klebstoffen zu ganz vorzüglichen Bindefestigkeitswerten führt

Die erfindungsgemäß erzielten photochemischen Effekte auf der Oberfläche des vulkanisierten Gummis bzw. aus TR-Blockmischcopolymermaterialien führen zu keinen nachteiligen physikalischen Veränderungen, was nachfolgend noch anhand eines Vergleichsbeispiels gezeigt wird. Ein weiteres Vergleichsbeispiel zeigt die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber einem vorbekannten Verfahren, bei dem eine reine chemische Oberflächenbehandlung der Sohle erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich anhand einer Einrichtung besonders gut durchführen, die durch die nachfolgend erörterten Fig. 1 und 2 näher dargestellt wird.

Die Fig. 1 stellt die Vorderseite der besonders vorteilhaften Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Diese Einrichtung besteht aus einem Blechkasten 1 und einer Haube 2, unter der Quecksilberhochdrucklampen (2 Einheiten mit der Leistung von 400 Watt) befestigt sind. Die Fronttafel weist einen Nockenschalter 4, die Zeitrelais-Zahlenscheibe 3 und die Meldeleuchte 5 auf. An der Seitenwand befindet sich die Steckverbindung 6 für einen nicht gezeigten Spartrafo. Der Netzanschluß erfolgt mit einer Schnur mit dem Schutzkontaktstecker. Die erfindungsgemäß zu behandelnde Sohle wird auf den Blechkasten 1 unter die Haube 2 gestellt. Die gewünschte Einwirkungszeit von Ozon durch Behandlung mit UV-Strahlen wird mit Hilfe der auf der Vorderseite befindlichen Zeitrelais-Zahlenscheibe 3 eingestellt. Die Spartrafo-Ausgangsspannung wird an die Steckverbindung 6 angeschlossen. Durch die Betätigung des Nockenschalters 7 beginnt der Arbeitszyklus, dessen Ablauf durch die elektrische Schaltung der Fig. 2 dargestellt wird. L und N bedeuten den Anschluß an ein normales Netz.

Durch die Betätigung des Nockenschalters 16 der Fig. 2 werden der Betriebsschalter 13, der die Quecksilberlampen 12a und 12b aktiviert, und das Zeitrelais 14 an die Spannung angeschlossen. Hiermit beginnt der Zeitablauf.

Die Quecksilberlampen strahlen das UV-Licht aus, wodurch Ozon gebildet wird. Das Ozon wirkt auf die Sohle unter der Haube ein. Die Intensität der Ozonbildung (Konzentration des Ozons) kann durch die Veränderung der Spannung der Quecksilberlampe mit Hilfe des Spartrafos 8 geändert werden. Nach dem eingestellten Zeitablauf wird der Betriebsschalter 13 ausgeschaltet. Der Zyklus ist somit beendet. Das Verfahren der Oberflächenbehandlung der Sohle wird erneut dadurch eingeleitet, indem kurzzeitig ausgeschaltet und darauf der Nockenschalter 16 wieder betätigt wird. In der Fig. 2 sind des weiteren dargestellt: Anschlüsse 9, Sicherungen 10a und 10b (Sicherungsstärke: 6 Ampere), Drosselspulen 11a und 11b (Stärke: 400 Watt), Zeitrelais 14, Meldeleuchte 15 und Nockenschalter 16.

Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind insbesondere darin zu sehen, daß gegenüber den chemisch-/mechanischen Verfahren weniger Aufwand an Energie, Zeit bzw. Arbeit erfolgt, es somit wirtschaftlicher ist. Gegenüber den chemischen Verfahren ist es umweltfreundlicher, da die Verwendung toxischer halogenhaltiger Mittel entfällt. Hierdurch werden die Bedingungen, unter denen das Betriebspersonal arbeiten muß, wesentlich verbessert.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert werden, bei denen bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren zum Vergleich herangezogen werden.

Beispiel 1

50

Die erfindungsgemäß einerseits und nach dem Stand der Technik andererseits behandelten Proben aus verschiedenen Gummimischungen wurden mit Naturleder (Spaltvelour) verbunden. Auf die Probeplättehen wurden je zwei Klebstoffschichten (Trocknungszeit 15–20 min) aufgetragen. Nach der Trocknung erfolgte Wärmeaktivierung bei 70°C während 10 sec. Die miteinander verbundenen Probeplättehen wurden danach mit 3 bis 3,5 bar Überdruck (3 bis 3,5 atil) gepreßt. Auf einer Zugprüfmaschine (Dynamometer) wurde die Trennkraft zwischen den verklebten Materialien bei einer Geschwindigkeit von 100 mm/min geprüft. Die erzielten Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Darin bedeuten die Bezeichnungen B₁ und B₂ verschiedene Polyurethan-Klebstoffe. Die Zahlenwerte bedeuten die Trennkraft in N/mm. Ferner bedeuten M₁ = braun, M₂ = transparent, M₃ = grau, M₄ = schwarz, M₅ = weiß und M₆ = transparent für die verschiedenen Gummimischungen der Sohle. Die Mindestbehandlungszeit zur Erzielung optimaler Ergebnisse beträgt bei den Proben M₁ bis M₆ 15 Minuten. Diese Zeit ist bei den verschiedenen Farben unterschiedlich. M₁ und M₅ (helle Farben) ergeben ein optimales Ergebnis bei 30 Minuten. Für M₃ und M₄ sowie M₂ und M₆ (transparent) genügen 15 Minuten

Bei den Gummimischungen M₁ und M₃ kam es während der 15 min dauernden photochemischen Aktivierung in manchen Fällen zur Trennung der Klebstoffschicht. Bei der Aktivierungsdauer von 30 min wurde eine derartige Erscheinung nicht beobachtet. Beim photochemischen Verfahren während 30 min und bei den soge-

nannten Schwarzmischungen war die Trennkraft unmittelbar nach der Verklebung der Proben (in der sogenannten Nullzeit) ersichtlich besser.

					Tapana	•							
Oberflächenbehandlung	Trennung	M		M ₂		M,		M.		Ms		Ms	
	(T II)	В	B ₂	B ₁	B ₂	B	B ₂	B ₁	B ₂	e B	B ₂	В	B
Halogenisierung mit Halosol 3 FL	1 h	80,	9,1	7,3	8,1	7,5	10,0	8,3	8,0	7,5	7,8	5,4	5,2
	72 h	8,5	12,0	10,3	10,0	8,1	9,1	11,6	12,5	8,1	9,6	8,5	5,7
Erfindungsgemäße Behandlung	1 h	0,6	10,8	9,9	7,1	8,3	8,6	9,5	& &	8,3	7,3	5,2	5,2
(Reinigung und 13 min pnoto- chemische Behandlung)	72 h	9,3	11,9	10,0	11,1	5,6	10,0	11,8	13,0	8,3	5,6	2,7	5,8
Erfindung (Reinigung und 30 min	1 h	9,1	9,4	7,2	7,1	8,1	8,3	9,4	8,5	8,4	7,5	5,3	5,4
photochemische Benandlung)	72 h	9,1	12,0	10,1	11,4	8,2	10,0	12,0	13,0	8,5	9,6	5,7	2,6

OS 36 31 123

Anmerkungen zur Tabelle 1

	-	
B ₁ = AG. B ₂ = die Aero 13,00	I und B. sind Polyurethan-Klebstoffe folgender Zusammensetzung: Ultraflex-4814 (von der Firma Fuller GmbH, München), zuzüglich 5% Desmodur-RF (von der Firma Bayer , Leverkusen); Polyurethan-Klebstoff-Eigenmischung (zuzüglich 5% Desmodur-RF (Firma Bayer AG, Leverkusen), wobei Polyurethan-Klebstoff-Eigenmischung besteht aus 14,4% Desmocoll-530, 3,6% Desmocoll-510-S, 1,6% cosil-200, 1,6% Vinnol H-40/60, 0,2% Fumarsäure, 50% Aceton (wasserfrei), 15,6% Toluol (wasserfrei) und 10% Methylethylketon (wasserfrei)). In bis M6 sind verschiedene Gummimischungen. Ihre Zusammensetzung ist wie folgt, wobei die in Klammern etzten Zahlenwerte Gewichtsteile bedeuten.	5
M _f :	Solprene 1205 (1994,0), Kralex 01040252 ML (486,0), ZnO (aktiv) (49,0), Stearinsāure (73,0), Vulkacit DM (29,0), Vulkacit H (49,0), Vulkacit P-extra-N (19,5), Akticit B (Aktivator B) (26,0), Phthalsäuredioctylester (146,0), Vulkanox DS (24,0), vulkasil S (1105,5) und Schwefel (49,0).	15
M ₂ :	i = 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1,	
M ₃ :	Styrol-Butadien-Kautschuk 1502 (100,0), ZnO (4,0), Mineralöl (paraffinierter Typ) (Weichmacher) (20,0), Ultrasil VN; (50,0), Vulkafor MBTS (Vulkacit DM) (1,5), Vulkacit H (1,0), Vulkacit P-extra-N (1,0), PEG-4000 (2,0), Ruß, GPF, N-660 (20% Charge) (0,4), Mineralkautschuk (50%) (0,15), TiO ₂ (0,4), Kolopho-	20
M4:	nium (1,0) und Schwefel (1,8). SKS-30 ARKM-15 (100,0), Gummimchl (30,0), ZnO (5,0), Stearinsäure (1,0), Vulkanox DS (1,0), Mineralöl (paraffinierter Typ) (Weichmacher) (5,0), Ruß, N-550 (Sterlin SO) (5,0), PEG-4000 (1,0), Ultrasil VN_1(55,0), Vulkacit DM (1,5), Vulkacit D (0,8), Vulkacit Thiuram MS (0,8) und Schwefel (2,0).	25
	Styrol-Butadien-Kautschuk 1502 (100,0), KER-1904 (11,0), Ultrasil VN1 (32,6), TiO ₂ (11,0), Vulkanox DS (1,1), Stearinsäure (1,6), Mineralöl (paraffinierter Typ) (Wcichmacher) (3,3), ZnO (4,4), Vialkyd AN/60/100 (3,3), Ultramarin (50% Charge) (0,1), Gummimehl (33,3), PEG-4000 (1,3), Vulkacit DM (1,6), Vulkacit D (1,5), Vulkalent G (0,3) und Schwefel (2,2).	30
	Styrol-Butadien-Kautschuk 1502 (100,0), KER-1904 (11,2), Fe ₂ O ₃ (Typ 720) (50% Charge) (0,5), Mineral-kautschuk (50% Charge) (0,3), Hostasin-HR (0,2), TiO ₂ (2,2), ZnO (4,5), Stearinsäure (1,1), Vulkacit DM (1,7), Vulkacit D (1,3), Santogard PV (0,3), PEG-4000 (2,2), Vulkasil S (56,2), Kaolin (32,8), Vulkanox DS (1,1), Mineralöl (paraffinierter Typ) (Weichmacher) (6,7) und Schwefel (2,2).	35
ח	Der vorstehend genannte Styrol-Butadien-Kautschuk 1502 setzt sich zusammen aus 55% Styrol-Butadien-Co-	

Der vorstehend genannte Styrol-Butadien-Kautschuk 1502 setzt sich zusammen aus 55% Styrol-Butadien-Copolymer (64% Butadien), 30% Polystyrol und 15% α -Methylstyrolpolymer.

Beispiel 2

Es wurden verschiedene physikalische Werte ermittelt, die sich einstellen, wenn einerseits erfindungsgemäß und andererseits ohne Oberflächenbehandlung vorgegangen wird. In der nachfolgenden Tabelle bedeuten dabei: A = Reinigung und photochemische Behandlung während 15 min (Erfindung), B = keine Oberflächenbehandlung, C = Reinigung und photochemische Behandlung während 15 min, Bestimmung der Werte bei konstanter Temperatur von 70°C nach 7 Tagen (Erfindung) und D = keine erfindungsgemäße Behandlung, Ermittlung der Werte nach 7 Tagen bei konstanter Temperatur von 70°C.

.

40

· 50

55

60

65

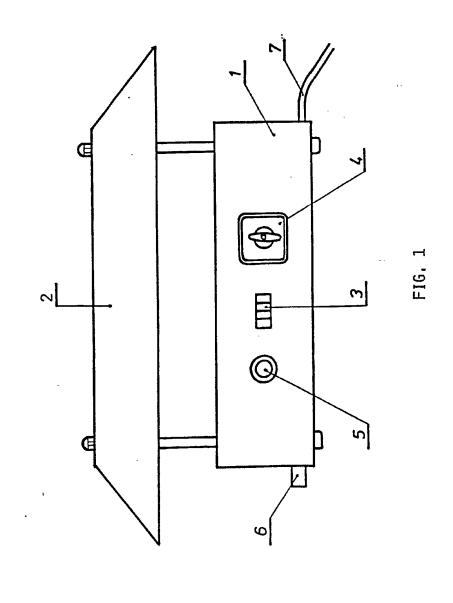
OS 36 31 123

Tabelle 2
(Physikalisch-mechanische Eigenschaften)

						SCHISCHE!				
	Tempe	ratur								
	150°C					150°C				
	Zeit in	min								
	5	10	15	20	25	5	10	15	20	25
Modul - 200%										
A	23	25	28	28	28	24	25	25	26	26
В	25	28	28	28	28	24	25	28	28	27
С	41	37	37	30	30	37	36	38	36	38
D	40	40	37	38	31	36	37	38	38	39
Modul - 300%										
A	35	40	43	43	43	36	37	39	39	41
В	35	42	43	43	43	35	37	39	41	42
С	-	59	59	58	46	56	55	57	54	56
D	-	56	59	56	46	55	55	56	58	59
Stärke in kg/cm²										
Α	103	95	90	95	90	135	148	145	145	148
В	100	95	96	85	89	140	141	145	147	143
С	56	57	62	62	63	140	132	135	135	120
D	54	61	65	57	64	138	129	135	132	130
Ausdehnung in %										
A	560	500	450	460	470	760	770	740	750	740
В	550	480	460	450	470	780	770	770	740	740
c	270	300	300	310	350	640	620	630	680	630
D	260	290	320	300	360	650	620	640	640	650
Elastische Gegenkraft in %						-				
A	34	35	35	35	35	23	24	24	24	24
В	35	36	36	35	35	24	24	23	24	25
С	36	36	34	32	33	30	30	-30	30	30
D	38	38	37	38	35	19	29	30	29	29
Dichte in g/cm ²			_							
Α			1,17					1,17	**	
В			1,17					1,17	•	
C	,	•	1,17					1,17		
D			1,17					1,17		
Abnutzung in mm³										-
A			201					141		
В			204					227		
С			250					275		
D			270					238		
Reißfestigkeit in										
A			26					46		
В			29				•	46		
C			30					41		
D			29					42		

Nummer: Int. Cl.⁴: Anmeldetag: Offenlegungstag: 36 31 123 A 43 D 25/06 12. September 1988 24. März 1988

3631123



808 812/157